

Doc. 1-1 on ss 13 from WPIL using M

©Derwent Information

Surfactant mixtures of alkyl-oligosaccharides, alkyl - glucosides and alcohols**Patent Number : BE-737973****• Abstract :**

BE-737973 A Coating compositions of the formula R1O(C6H10O5)mH (I) (in which R1 is an alkyl radical C11H23 to C32H65; (C6H15O5) is a glycosyl moiety, and m is at least 2, pref. an average 3 or more. The R1O group is joined to the C1 carbon of the glycosyl moiety). Preferably R1 is C12H25 to C18H37. Mixtures of 20-90% of (I), 0-50% of alcohol R'OH, and 10-70% of (I) (with m = 1) are normally used. Butyl glycoside (e.g.) is prepared in the usual manner (Fischer reaction), adding excess R'OH to the reaction mixture and effecting transalkylation with attendant partial formation of alkyloligosaccharides by heating, e.g. under reduced pressure, removing water and butanol by distillation.

• Publication data :

Patent Family : BE-737973 A 0 DW1970-09 *
NL6913461 A 0 DW1970-10
DE1943689 A 0 DW1970-11
FR2017240 A 0 DW1970-39

US3547828 A 0 DW1970-49

CA-892579 A 0 DW1972-08
GB1284456 A 0 DW1972-32
JP73010716 B 0 DW1973-15

Priority n° : 1968US-0759259 19680903

Covered countries : 8

Publications count : 8

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (ROHM) ROHM & HAAS CO

• Accession codes :

Accession N° : 1970-14249R [09]

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-A E07-A02 E10-
A07 H07-G03
Derwent Classes : D25 E13 H07

• Update codes :

Basic update code : 1970-09
Equiv. update code : 1970-10; 1970-11;
1970-39; 1970-49; 1972-08; 1972-32; 1973-
15

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)

Int. Cl.: C 08 b, 11/02

C 11 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b1, 11/02
23 e, 2

1

21

3-4

- 6. XII 1970 * 13 175

(10)

(11)

(21)

(31)

Offenlegungsschrift 1943 689

Aktenzeichen: P 19 43 689.6
Anmeldetag: 26 August 1969

Offenlegungstag: 12. März 1970

Dr. Vopanic Dr. Stein
Dr. Germarck Dr. Jakobt

(40)

(41)

(42)

(43)

Ausstellungsriorität:

(44)

Unionspriorität
Datum: 3. September 1968
Land: V. St. u. Amerika
Aktenzeichen: 759259

Kopie für
Literaturbericht

(45)

(46)

(47)

(48)

(49)

(50)

(51)

(52)

(53)

(54)

(55)

(56)

(57)

(58)

(59)

(60)

(61)

(62)

(63)

(64)

(65)

(66)

(67)

(68)

(69)

(70)

(71)

(72)

(73)

(74)

(75)

(76)

(77)

(78)

(79)

(80)

(81)

(82)

(83)

(84)

(85)

(86)

(87)

(88)

(89)

(90)

(91)

(92)

(93)

(94)

(95)

(96)

(97)

(98)

(99)

(100)

(101)

(102)

(103)

(104)

(105)

(106)

(107)

(108)

(109)

(110)

(111)

(112)

(113)

(114)

(115)

(116)

(117)

(118)

(119)

(120)

(121)

(122)

(123)

(124)

(125)

(126)

(127)

(128)

(129)

(130)

(131)

(132)

(133)

(134)

(135)

(136)

(137)

(138)

(139)

(140)

(141)

(142)

(143)

(144)

(145)

(146)

(147)

(148)

(149)

(150)

(151)

(152)

(153)

(154)

(155)

(156)

(157)

(158)

(159)

(160)

(161)

(162)

(163)

(164)

(165)

(166)

(167)

(168)

(169)

(170)

(171)

(172)

(173)

(174)

(175)

(176)

(177)

(178)

(179)

(180)

(181)

(182)

(183)

(184)

(185)

(186)

(187)

(188)

(189)

(190)

(191)

(192)

(193)

(194)

(195)

(196)

(197)

(198)

(199)

(200)

(201)

(202)

(203)

(204)

(205)

(206)

(207)

(208)

(209)

(210)

(211)

(212)

(213)

(214)

(215)

(216)

(217)

(218)

(219)

(220)

(221)

(222)

(223)

(224)

(225)

(226)

(227)

(228)

(229)

(230)

(231)

(232)

(233)

(234)

(235)

(236)

(237)

(238)

(239)

(240)

(241)

(242)

(243)

(244)

(245)

(246)

(247)

(248)

(249)

(250)

(251)

(252)

(253)

(254)

(255)

(256)

(257)

(258)

(259)

(260)

(261)

(262)

(263)

(264)

(265)

(266)

(267)

(268)

(269)

(270)

(271)

(272)

(273)

(274)

(275)

(276)

(277)

(278)

(279)

(280)

(281)

(282)

(283)

(284)

(285)

(286)

(287)

(288)

(289)

(290)

(291)

(292)

(293)

(294)

(295)

(296)

(297)

(298)

(299)

(300)

(301)

(302)

(303)

(304)

(305)

(306)

(307)

(308)

(309)

(310)

(311)

(312)

(313)

(314)

(315)

1943689

26. August 1969

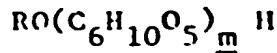
H / W (97) 68-40

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa., USA

ALKYL-OLIGOSACCHARIDE UND IHRE MISCHUNGEN MIT
ALKYL-GLUCOSIDEN UND ALKANOLEN

Diese Erfindung betrifft oberflächenaktive Alkyl-Oligosaccharide, Mischungen von Alkyl-Oligosacchariden mit Alkyl-Glucosiden und Alkanolen und auch Verfahren für die Herstellung dieser Stoffe.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Herstellung von Mischungen von Alkyl-Oligosacchariden, deren Komponenten die folgende Struktur



haben. In dieser Formel ist R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von

$C_{11}H_{23}$ bis $C_{32}H_{65}$

und m in dem Oligosaccharid-Anteil,



ist mindestens 2, aber im Mittel 3 oder mehr, Glycosyl-Einheiten. Eine der Glycosyl-Einheiten ist durch ihr erstes Kohlenstoffatom an die Alkylgruppe - R gebunden.

009811/1622

Eine andere Aufgabe dieser Erfindung besteht in der Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen, die aus Mischungen von Alkyl-Oligosacchariden, Alkyl-Glucosiden und Alkanolen bestehen.

Die Alkyl-Oligosaccharide sind sehr wirksame hydrotrope Mittel für Alkyl-Glucoside und Mischungen von Alkyl-Glucosiden und Alkanolen. Sie sind leicht löslich in stark alkalischen Lösungen und erleichtern dadurch die Formulierung von oberflächenaktiven Materialien in stark alkalischen flüssigen Systemen. Außerdem sind sie selbst und auch in Mischung mit Alkyl-Glucosiden und Alkanolen als Detergentien für Textilien, insbesondere in alkalischen Systemen, geeignet.

Alkyl-Oligosaccharide sind bereits bekannt aber die bekannten Stoffe dieser Art haben eine deutlich andere Struktur als die Verbindungen nach der vorliegenden Erfindung und unterscheiden sich auch deutlich in ihren Eigenschaften von diesen. So hat z. B. Matsubara (Bull. Chem. Soc. Japan 34, 718 (1961) [C.A. 56, 8823]) die Herstellung von Alkyl-Maltosiden durch Erwärmen einer Lösung von Maltose in einem aliphatischen Alkohol, der 0,1% HCl enthielt, beschrieben, wobei Alkohole im Bereich vom Methyl- bis zum Isoamylalkohol verwendet wurden. Diese Maltoside sind nicht oberflächenaktiv. Außerdem liegt der Rest R im Bereich von C₁ bis C₅ im Gegensatz zu den Werten für R von C₁₁ bis C₃₂ bei der vorliegenden Erfindung. Der Wert für m in diesen Maltosiden ist 2 aber zum Unterschied gegenüber der kennzeichnenden Forderung für die Zubereitungen nach der vorliegenden Erfindung im Mittel nicht mindestens 3.

Ein anderes Beispiel aus dem bekannten Stand der Technik ist die Veröffentlichung von Hori (Yakugaku Zasshi 78, 999 (1955) [C.A. 53, 3073 (1959)]), in der die Herstellung von Alkyl-Cellobiosiden mit Alkylgruppen im Bereich von C₄ - C₁₈ beschrieben ist. Der Wert für m in diesen Verbindungen ist 2 aber im Mittel nicht mindestens 3, so dass eine wesentliche Forderung für die vorliegende Erfindung nicht erfüllt ist.

In der USA-Patentschrift 2 974 134 ist die Herstellung von oberflächenaktiven Alkyläther-Glucosiden und Alkyläther-Oligosacchariden beschrieben, wobei Oligosaccharide mit einem Alkalihydroxid umgesetzt werden, um ein salzartiges

Alkali-Derivat zu erhalten, das dann mit Alkylhalogeniden unter Druck umgesetzt wird, voran sich eine Hydrolyse mit einer Mineralsäure anschließt, um eine Mischung der oberflächenaktiven Äther zu erhalten. Diese Materialien sind Äther und nicht Acetale wie die Stoffe der vorliegenden Erfindung. Die Zubereitungen nach der vorliegenden Erfindung enthalten keine Ätherbindungen oder Halbacetalgruppen im Gefüge als zu den Materialien der genannten USA-Patentschrift, bei denen beides vorhanden ist.

In der USA-Patentschrift 2 355 245 ist die Herstellung von Polymeren von Alkyl-Glucosiden durch Erwärmen von Alkyl-Glucosiden mit einem sauren Katalysator beschrieben. Im Gegensatz zu den Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind in dieser Literaturstelle für R Peste mit maximal C₆ offenbar, wogegen bei der vorliegenden Erfindung R einen Wert von mindestens C₁₁ hat. Dieses ist aber ein kritischer Faktor um die hohe Wirksamkeit der Oberflächenaktivität und als Detergens oder Waschmittel für Textilien zu erreichen.

Das Verfahren, durch das die neuen Alkyl-Oligosaccharid-Zusammensetzungen und die neuen Alkyl-Oligosaccharid-Alkohol-Alkyl-Glucosid-Mischungen hergestellt werden können, kann in allgemeiner Weise wie folgt beschrieben werden: Ein niedrigeres Alkyl-Glucosid, vorzugsweise Butyl-Glucosid, wird durch eine übliche Fischer-Typ Reaktion hergestellt, wobei 1 - 12 Mol des niedrigeren Alkanols pro Mol Glucosid verwendet werden. Es wird ein saurer Katalysator in einer Menge von etwa 0,0005 Mol pro Mol Glucose bis etwa 0,05 Mol pro Mol Glucose verwendet. Der bevorzugte Katalysator ist H₂SO₄, obwohl auch HCl, HNO₃, p-Toluolsulfinsäure, Methansulfensäure und andere saure, Elektronen-aufnehmende Verbindungen der Gruppe, die allgemein als "Lewis Säuren" bezeichnet werden, verwendet werden können. Wenn Schwefelsäure als Katalysator benutzt wird, ist es vorteilhaft, etwa 0,1 - 2,0 Gramm pro Mol Glucose (0,001 - 0,02 Mol pro Mol Glucose) zu verwenden. Wenn Butanol oder ein anderes niedrigeres Alkanol benutzt wird, ist die bevorzugte Menge 2 bis 6 Mol pro Mol Glucose. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur oder überhalb dieser Temperatur, vorzugsweise bei 50 bis 120° C, durchgeführt unter Rückflußkühlung, bis die Mischung klar ist und die Glucose in

Lösung gegangen ist. Alternativ kann das Reaktionswasser während der Rückflußkühlung entfernt werden entweder durch Destillation mit oder ohne ein Spaltmittel für das Kondensat der Rückflußkühlung oder durch azeotrope Trennung unter Verwendung von Hexan, Heptan oder anderen derartigen azeotropen Mitteln.

Wenn die Umwandlung der Glucose zu dem Butyl-Glucosid eingetreten ist oder wenn die Reaktionsmischung klar ist, wird der höhere Alkohol zugegeben und der überschüssige niedrigere Alkohol entfernt, wobei der Entfernungsvorgang erleichtert werden kann, wenn der Druck reduziert wird, undurch die Destillation beschleunigt und auch vermieden wird, dass die Destillationstemperatur zu hoch steigt. Die Menge des zugesetzten höheren Alkohols liegt allgemein bei 0,5 bis 4,0 Mol pro Mol Glucose und ist abhängig von der gewünschten endgültigen Zusammensetzung oder Zubereitung, wobei das mittlere Molekulargewicht der höheren Alkyl-Oligosaccharide, die gebildet werden, umgekehrt proportional der Menge der verwendeten höheren Alkohole ist. Das bedeutet, dass Oligomere mit relativ hohem Molekulargewicht gebildet werden, wenn das Molverhältnis von Alkohol zu Glucose relativ niedrig ist und umgekehrt.

Wenn nach Zugabe des höheren Alkohols der überschüssige niedrigere Alkohol entfernt worden ist, wird die bereits bekannte Alkoholaustausch-Reaktion (Transacetalisierung) fortgesetzt, indem die Reaktionsmischung auf erhöhter Temperatur gehalten wird, gesehenenfalls unter Vakuum, so dass kontinuierlich der niedrigere Alkohol in dem Ausmaß, wie er und die höheren Alkyl-Glucoside und -Oligosaccharide gebildet werden, entfernt wird.

Es ist zu beachten, dass die Komponenten der Mischungen der Alkyl-Oligosaccharide, Alkyl-Glucoside und Alkanole, die nach dieser Erfindung hergestellt werden können, wie folgt variieren können:

Für alle 100 Gewichtsteile der oberflächenaktiven Mischung können vorhanden sein:

- a) 0 bis 50 Teile einer Verbindung der Formel PnH , in der P ein Kohlenwasserstoffrest im Bereich von $C_{11}H_{23}$ bis $C_{32}H_{65}$ ist;

- b) 10 bis 70 Teile eines Glucosides der Formel ROG, in der R dergleiche Rest wie vorstehend unter a) ist und in der G ein Glucoserest ist, der an RO durch sein erstes Kohlenstoffatom gebunden ist; und
- c) 20 bis 90 Teile einer Alkyl-Oligosaccharid-Mischung, deren Komponenten die Formel $R'OG(C_6H_{10}O_5)_mH$ haben, wobei in dieser Formel R' ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest im Bereich von C_8H_{17} bis $C_{32}H_{65}$ ist und m mindestens 2, aber im Durchschnitt mindestens 3 ist.

Es ist weiterhin zu beachten, dass die Komponenten a), b) und c) in den angegebenen bestimmten Verhältnissen zueinander vorhanden sein sollen. Diese Werte sind jedoch keine absoluten Werte, da inerte Materialien, wie niedrigere Alkyl-Glucoside, vorhanden sein können, die den Rest der Zubereitung oder Zusammensetzung ausmachen können. Die Art, in der diese Verhältnisse geändert werden können, wird durch die Menge des entfernten niedrigeren Alkohols gesteuert. Der Umfang der Reaktion kann zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden durch eine Untersuchung einer Probe mit Hilfe einer Methode für die Dampfphasen-Chromatographie. Die endgültige Zusammensetzung des Produktes ist deshalb nicht nur das Ergebnis der verwendeten Menge des höheren Alkohols, sondern auch des Umfanges der Trans-acetalisierungsreaktion.

Es kann wünschenswert sein, die Austauschreaktion bei gewissen niedrigen Molverhältnissen des höheren Alkohols zur Glucose zu beenden, obwohl nennenswerte Mengen von Butyl- (oder anderen niedrigeren Alkyl-) Glycosiden zurückbleiben. Dadurch kann sichergestellt werden, dass ein Endprodukt entsteht, das einen niedrigeren Alkoholgehalt und insgesamt eine niedrigere Viskosität und Schmelzpunkt besitzt, als es erhalten werden würde, wenn die Austauschreaktion weitergeführt worden wäre. Bei höheren Molverhältnissen ist es häufig vorteilhaft, die Reaktion fortzusetzen, um mehr "aktiven" Bestandteil in der Zubereitung des Endproduktes zu erhalten. Deshalb kann die endgültige Zubereitung unterschiedliche Mengen von Butyl- oder anderen niedrigeren Alkyl-Glycosiden enthalten, die, obwohl sie nicht wesentlich zu der Oberflächenaktivität beitragen, in manchen Fällen vorteilhafte physikalische Eigenschaften ergeben.

Die relativen Mengen der verschiedenen Komponenten der neuen Alkohol, Alkyl-Glucosid und Alkyl-Oligosaccharid-Zusammensetzungen, die entstehen, werden deshalb durch das Molverhältnis von Alkohol zu Glucose und dem Umfang der Transacetalisierungsreaktion bestimmt. Es ist dadurch möglich, die Natur der Endprodukte nach der Erfindung zu steuern, so dass Zubereitungen mit den gewünschten Eigenschaften für die vorgesehene Anwendung des Produktes erhalten werden. So setzt z. B. ein größerer Gehalt an höheren Alkoholen die Löslichkeit des Produktes in Wasser und alkalischen Lösungen herab, kann aber gleichzeitig eine Verbesserung der Löslichkeit ergeben oder mindestens eine Verminderung der Viskosität des Produktes, so dass es sehr geeignet für Schmieröle oder in kosmetischen Formulierungen sein kann. Materialien mit relativ hohen Gehalten an Alkyl-Glucosiden sind gute Detergentien für Textilien, obwohl sie in alkalischen Lösungen nicht so löslich sein können oder so gute hydrotrope Mittel für andere nichtionische oberflächenaktive Mittel als diejenigen, die weniger Alkyl-Glucoside und mehr Alkyl-Oligosaccharide enthalten.

Bei der Bestimmung oder Steuerung der Eigenschaften des Produktes ist die Länge des hydrophoben Anteils im Verhältnis zu der Anzahl der kondensierten Glucosideinheiten ein wichtiger Faktor. Jede Änderung in der Struktur des Produktes kann einen Effekt auf dessen hydrophilen oder hydrophoben Charakter haben. Dadurch kann man möglicherweise zwei verschiedene Materialien herstellen mit Eigenschaften, die in manchen Beziehungen ähnlich sind. So kann eine Mischung, die eine relativ große Menge von Lauryl-Glucosid enthält, ähnliche Löslichkeitseigenschaften besitzen, wie eine Mischung, die relativ große Mengen eines C₂₄-Disaccharides enthält.

Die neuen Oligosaccharid-Zubereitungen kann man, falls erwünscht, aus ihren Mischungen mit Alkoholen und Alkyl-Glucosiden in einfacher Weise durch Bildung der Alkyl-Oligosaccharide mit einem Nichtlöser, wie Aceton, abtrennen. Die isolierten Oligosaccharide sind geeignet als hydrotrope Mittel für Alkyl-Glucoside und andere oberflächenaktive Mittel.

10

1943689

+

Es ist naheliegend und klar, dass man bei den vorstehenden Zusammensetzungen, wenn man eine Mischung von Alkyl-Oligosacchariden erhalten will, bei der der R-Wert von demjenigen in dem Alkyl-Glucosid und in dem Alkanol abweicht, die Alkyl-Oligosaccharide trennen isolieren und dann mit der Alkyl-Glucosid-Alkanol-Mischung kombinieren muß.

In der folgenden Tabelle I werden Ergebnisse gezeigt, die erhalten wurden, bei der Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen in Wasser und in wässrigem Natriumhydroxid bei einer Serie von Verbindungen, einschließlich von einer Anzahl von Verbindungen nach dieser Erfindung. In jedem Fall wurde 1 Teil des zu lösenden Stoffes zu 99 Teilen Lösungsmittel zugegeben.

009811/1622

T A B E L L E I

I. Tabelle

zu lösender bzw. fehlster Stoff

Lösungsmittel

Lauryl-Glucosid (a)	Wasser	unlöslich	0 - 160° C.
Lauryl-Glucosid (a)	1% NaOH	unlöslich	0 - 160° C.
Lauryl-Glucosid (a)	20% NaOH	unlöslich	0 - 160° C.
Lauryl-Glucosid (a) (2 Teile) und $C_{12}H_{24}$			
Oligosaccharid (b) (1 Teil)	20% NaOH	schr. leichte Trübung	0 - 160° C. 11
Lauryl-Glucosid (a) (2 Teile) und $C_{8}H_{17}-C_{10}H_{21}$	10% NaOH		
Oligosaccharid (b) (1 Teil)	10% NaOH	schr. leichte Trübung	0 - 100° C.
$C_{8}H_{17}-C_{10}H_{21}$ Glucosid (c)	20% NaOH	klar, 60-65° C., trüb	40 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (d)	Wasser	unlöslich - trüb	0 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (e)	25% NaOH	unlöslich	0 - 100° C. 80
Lauryl-Glucosid (e) (2 Teile) und $C_{12}H_{25}$			
Oligosaccharid (e) (1 Teil)	Wasser	klar	10 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (e) (2 Teile) und $C_{12}H_{25}$			
Oligosaccharid (e) (1 Teil)	25% NaOH	klar, 60-65° C., trüb	30 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (d) (1 Teil) und $C_{12}H_{25}$			
Oligosaccharid (e) (1 Teil)	25% NaOH	klar	0 - 100° C. 99
$C_{12}H_{25}$ Oligosaccharid (e)	Wasser	klar	0 - 100° C. 34
$C_{12}H_{25}$ Oligosaccharid (e)	25% NaOH	klar	0 - 100° C. 88 9

TABELLE I (Fortsetzung)

1943689

Z: Lösender-Dest.-Gelöster-Stoff

	Lösungsmittel	Löslichkeit
$C_{12}H_{25}$ Oligosacharid (e)	50% NaOH	klar 0 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (d) (1 Teil) und $C_{12}H_{25}$ -Oligosacharid (e) (2 Teile)	50% NaOH	sehr leichte Trübung 0 - 100° C.
Bemerkungen:		

(a) Lauryl-Glucosid wurde wie folgt hergestellt:

Eine Mischung aus 90 Teilen Glucose, 222 Teilen Butanol, 6 Teilen Hexan und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure wurde gerührt und unter Rückflußkühlung für 1-1/2 Stunden auf 100-105° C erwärmt, wobei das Reaktionswasser in einem angeschlossenen Wasserseparator entfernt wurde. Dann wurden 279 Teile Dodecylalkohol während 1-3/4 Stunden zugegeben, während Butanol durch Destillation unter reduziertem Druck entfernt wurde. Die Mischung wurde dann 4 Stunden bei 95° C unter Vakuum gehalten, wobei das Butanol entfernt wurde, das sich durch die Alkoholaustauschreaktion bildete. Diese Mischung wurde mit 9 Teilen einer 50%igen Natriumhydroxidlösung neutralisiert.

Überschüssiger Dodecylalkohol wurde aus dem Produkt bei 150° C/2 mm Hg abdestilliert und der Rückstand wurde mit 277 Teilen Aceton gewaschen und dann mit drei 117 Teil-Portionen von Aceton. Aus den vereinigten Aceton-Waschlösungen wurde das Aceton abdestilliert, wobei ein Roh-Lauryl-Glucosid erhalten wurde, das nach der Analyse 10 % von nicht umgesetztem Laurylalkohol enthielt.

Eine Mischung aus 29 Teilen dieses rohen Lauryl-Glucosides und 45 Teilen eines ähnlichen Materials, das aus einer ähnlichen Umsetzung erhalten worden war, wurde weiter gereinigt. Dazu wurde durch Vakuumdestillation der nicht umgesetzte Alkohol entfernt und durch Waschen mit Aceton die unlöslichen Oligosaccharide entfernt. Das getrocknete Endprodukt bestand aus 24 Teilen und hatte entsprechend der Analyse des Trimethylsilyl-Derivates mit einem Dampfphasen-Chromatogramm folgende Zusammensetzung:

009811/1622

T A B E L L E 1 (F o r t s e t z u n g)

% Dodecyl-Glucoside	69.0
% Butyl-Glucoside	4.5
% Dodecylalkohol	2.0
% Dodecyl-Oligosaccharide	4.5

(b) $C_6H_{17}-C_{10}H_{21}$ Oligosaccharid wurde wie folgt erhalten:

Eine Mischung aus 42,0 Teilen einer $C_6H_{17}-C_{10}H_{21}$ Alkohol-Glucosid-Oligosaccharid-Mischung (70 % Feststoffe) und 40 ml Äthanol wurde langsam unter Rührn in 1600 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde 1 Stunde stehen gelassen und das unlösliche Material abfiltriert und zu 6,0 Teilen eines festen, in Aceton unlöslichen $C_6H_{17}-C_{10}H_{21}$ Oligosaccharides getrocknet.

(c) $C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$ Glucosid wurde wie folgt erhalten:

Aus dem Filtrat von dem vorstehenden Versuch wurden die Lösungsmittel abgetrieben, wobei 20,6 Teile eines in Aceton unlöslichen Materials erhalten wurden, das vorwiegnd ein $C_6H_{17}-C_{10}H_{21}$ Glucosid war.

(d) Lauryl-Glucosid, hergestellt aus Dodecylalkohol und Glucose und in ähnlicher Weise gereinigt wie das Lauryl-Glucosid (a).

Analyse:	% Dodecyl-Glucosid	= > 95
	% Butyl-Glucoside	= 0
	% Dodecylalkohol	= < 2
	% Dodecyl-Oligosaccharid	= < 3

(e) $C_{12}H_{25}$ Oligosaccharid wurde aus einer Mischung mit Dodecylalkohol und Dodecyl-Glucosid durch eine ähnliche Arbeitsweise erhalten, wie sie für $C_6H_{17}-C_{10}H_{21}$ Oligosaccharid unter (b) vorstehend beschrieben ist.

M

14 1943699

Beispiel 1

Herstellung einer Lauryl-Glucosid - Lauryl-Oligosaccharid - Laurylalkohol - Mischung.

Eine Mischung aus 720 Teilen Glucose, 1779 Teilen n-Butanol und 8 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wurde gerührt und unter Rückflusskühlung auf 100-110° C in einem Kolben mit einem angeschlossenen Wasserverseparatator erwärmt, wobei Hexan zur Abtrennung des Wassers in der Falle verwendet wurde. Nachdem die theoretische Menge an Wasser gesammelt worden war (18 Teile auf 180 Teile Glucose) wurden 2132 Teile Laurylalkohol zugesetzt und das überschüssige Butanol wurde durch Destillation entfernt. Nach dem Alkoholaustausch, bei dem der Laurylalkohol mit den Butyl-Glucosiden reagierte und das bei der Reaktion gebildete Butanol aus dem Kolben abdestilliert wurde, wurde eine Dampfphasen-Chromatographie von den Triethylsilyl-Derivaten durchgeführt. Nach Neutralisierung des Austausches wurde die Reaktionsmischung mit einer Natriumhydroxidlösung neutralisiert.

Ein 250 Teile Anteil dieser Mischung wurde einer Destillation bis zu einer Kolbentemperatur von 155° C bei 10 mm Hg unterworfen. Es wurden 117 Teile Destillat (Laurylalkohol) und 133 Teile Rückstand erhalten. Eine 10 Teile Probe des Rückstandes wurde dann für die Analyse und Untersuchung entnommen. Dann wurde die Destillation bis zu einer Kolbentemperatur von 150° C fortgesetzt, wobei weitere 22 Teile Destillat abgetrieben wurden. Das als Rückstand zurückbleibende Produkt bestand aus 98 Teilen einer Mischung von Laurylalkohol, Lauryl-Glucosid und Lauryl-Oligosaccharid. Diese Mischung wurde als Textilwaschmittel geprüft und zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Laurylalkohol	20,5 %
Lauryl-Glucosid	41 %
Lauryl-Disaccharid	1 %
Lauryl-Triaccharid	9 %
Lauryl-Tetrasaccharid	7 %
Lauryl-Pentasaccharid	5 %
Höhere Lauryl-Oligosaccharide	3,5 % (durch Differenz)

15. 1. 42

1943689

Beispiel 2

Herstellung von Octadecyl-Oligosaccharid.

Eine Mischung aus 180 Teilen Glucose, 444 Teilen Butanol, 40 Teilen Hexan und 2 Teilen konzentrierte Schwefelsäure wurde in einem Kolben mit einem angeschlossenen Wasserverseparatork umgesetzt, wobei das Reaktionswasser während der Bildung der Butyl-Glycoside abgeschieden und gesammelt wurde. Dann wurden 540 Teile Stearylalkohol zugegeben und das Butanol wurde abdestilliert. Die Mischung wurde bei 100-105° C und bei 4-5 mm Hg gehalten, wobei die Alkoholaustauschreaktion eintrat. Dann wurde die Mischung mit 50 %igem wässrigen Natriumhydroxid neutralisiert. Das Produkt wurde siebenmal mit 3-Liter Mengen Aceton gewaschen. Es wurden insgesamt 490 Teile eines in Aceton löslichen Materials erhalten, das bei der Analyse (Doppelphasen-Chromatographie des Triethylsilyl-Derivates) ergab, daß es sich um eine Mischung von Stearylalkohol und Stearyl-Glucosid handelt. Der in Aceton unlösliche Anteil von 137 Teilen ergab bei einer ähnlichen Analyse, daß er nur kleine Mengen von Stearylalkohol und kein Stearyl-Glucosid enthielt; er bestand aus 97,2 % Feststoffen, 44,86 % Kohlenstoff und 7,32 % Wasserstoff. Die theoretische Elementaranalyse für ein Octadecyl-Oligosaccharid, das im Mittel 12,5 kondensierte Glycosideinheiten enthält, entspricht 48,5 % Kohlenstoff und 7,22 % Wasserstoff.

Eine 35 Teile Probe dieses Octadecyl-Oligosaccharides und 300 Teile 0,5 n-Chlorgärverstoffsäure wurden unter Röhren und Rückflußkühlung 20 Stunden erwärmt und dann fünfmal mit 200 ml Anteilen von Hexan extrahiert. Bei der Destillation der Hexanextrakte erhält man 4,1 g zurückgewonnenes Octadecanol. Dieses entspricht der Menge, die bei der Hydrolyse eines Octadecyl-Oligosaccharides mit im Mittel 12,5 kondensierten Saccharideinheiten zu erwarten ist.

Beispiel 3

Herstellung von Butylcarbitol-Oligosacchariden und Butylcarbitol-Glucosid.

Eine Mischung aus 180 Teilen Glucose, 648 Teilen Butoxyäthoxyäthanol ("Butylcarbitol"), etwa 15 Teilen Hexan und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wurde unter Röhren und Rückflußkühlung auf 105° C für 6 Stunden erwärmt, wobei 21,0 Teile Wasser in einem Wasserverseparatork entfernt wurden.

009811/1622

Während dieser Reaktion fiel ein Feststoff aus. Die Mischung wurde neutralisiert und filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit Toluol gewaschen und dann getrocknet, wobei 101 Teile eines dunkelgelben Pulvers erhalten wurden. Aus der Dampfphasen-Chromatographie des Trimethylsilyl-Derivates war die Abwesenheit von Butylcarbityl-Glucosid und Butylcarbitol zu erscheinen. Der Feststoff (Butylcarbityl-Oligosaccharide) war in Aceton unlöslich. Aus den vereinigten Filtraten und dem Toluolwaschmittel wurden die Lösungsmittel und das Butylcarbitol abdestilliert, wobei 127 Teile eines Materials erhalten wurden, das vorwiegend das Butylcarbityl-Glucosid war.

Beispiel 4

Herstellung einer Mischung von Alkoholen, Alkyl-Glucosiden und Alkyl-Oligosacchariden, bei denen die Alkylgruppe in jeder Komponente eine Mischung von C₁₂H₂₅ und C₁₃H₂₇ ist.

Eine Mischung aus 90 Teilen Glucose, 111 Teilen Butanol, etwa 4 Teilen Hexan und 0,25 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wurde unter Rühren und Rückflußkühlung zum Sieden erwärmt, wobei 10 Teile Wasser in einem Wasserseparator aufgefangen wurden. Dann wurden 127 Teile einer Mischung von Alkanolen zugegeben, die vorwiegend aus etwa gleichen Teilen von n-Dodecanol und n-Tridecanol bestanden. Die Mischung wurde bei 100-110° C/10 mm Hg gehalten, wobei Butanol durch Destillation entfernt wurde und die Alkoholaustauschreaktion eintrat. Dann wurde die Mischung mit 5 Teilen 50 %iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Sie wurde verdünnt mit 150 Teilen Heptan und dabei entstand eine nahezu klare Lösung. Es wurde eine Probe entnommen für die Prüfung als oberflächenaktives Mittel in Benzin.

Beispiel 4a

Herstellung einer Mischung von Octadecylalkohol, Octadecyl-Glucosid und Octadecyl-Oligosacchariden.

In ähnlicher Weise wurde eine Mischung von Octadecylalkohol, Octadecyl-Glucosid und Octadecyl-Oligosaccharid aus 90 Teilen Glucose, 224 Teilen Butanol, 6 Teilen Hexan, 2 Teilen Schwefelsäure und 405 Teilen Octadecanol hergestellt. Nach der

17 14

1943689

Entfernung von überschüssigem Octadecanol durch Destillation (Ausbeute 308 Teile) wurde die Mischung auf ihre Löslichkeit in Ölen untersucht. In mineralischem Seehundstran und in hoch aromatischem Öl erhielt man mit 0,5 % und 2,0 % klare Lösungen. Für die Analyse als Korrosionsinhibitor in Motorölen wurde eine klare Lösung durch Mischen von 10 Teilen des Produktes mit 90 Teilen von einem S.A.E. 10 Motoröl erhalten.

Die Analyse des Produktes zeigte, daß es 15 % Octadecanol, 25 % Octadecyl-Glucosid und 60 % Octadecyl-Oligosaccharide enthielt, wobei alle Prozentangaben sich auf das Gewicht beziehen.

Beispiel 5

Herstellung einer Mischung eines quaternären Ammonium-kationischen, oberflächenaktiven Mittels und einer Alkyl-Glucosid - Alkyl-Oligosaccharid - Alkanol - Mischung

Eine Mischung von 3,2 Teilen einer 50 %igen aktiven wässrigen Lösung eines quaternären Ammonium-kationischen, oberflächenaktiven Mittels und 6,4 Teilen einer Alkyl-Glucosid, Alkyl-Oligosaccharid und Alkanol-Mischung, bei der die Alkylreste vorwiegend eine Mischung von $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ und $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ -Alkylgruppen waren, wurde in 80 Teilen Wasser gelöst, wobei eine klare Lösung mit einem pH von 10,2 erhalten wurde. Ein Gewebe, das mit dieser Mischung behandelt worden war, hatte antibactericide Eigenschaften.

Beispiel 6

Herstellung von verschiedenen Mischungen von Alkanolen, Alkyl-Glucosiden und Alkyl-Oligosacchariden.

Die allgemeine Arbeitsteweise für die Synthese einer Mischung von Alkanolen, Alkyl-Glucosiden und Alkyl-Oligosacchariden aus Glucose und höheren Alkoholen über ein Butyl-Glycosid als Zwischenprodukt, wie sie schon beschrieben wurde, wurde verwendet, um eine Vielzahl von Produkten herzustellen. Bei diesen Versuchen wurde als Alkohol eine im Handel erhältliche Mischung verwendet, die vorwiegend Dodecyl- und Tridecylalkohole enthielt und zur Bildung von $C_{12}\text{H}_{25}$ und $C_{13}\text{H}_{27}$ Alkanolen, Alkyl-Glycosiden und Alkyl-Oligosacchariden führte. Es wurden verschiedene Mol Verhältnisse von

009911/1622

Alkohol zu Glucose verwendet und die Produkte wurden durch Dampfphasen-Chromatographie der Trimethylsilyl-Derivate untersucht. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle II gezeigt:

T A B E L L E II

Molverhältnis Alkohol/ Glucose	Höhere Alkohole	Höhere Alkyl- Glucoside	% Butyl- Glucosid	% Alkyl- Oligo- saccharide (b)
0.5(a)	25.6	14.5	7.5	52.4
0.5	3.3	22.8	25.8	48.1
0.5	16.1	19.5	21.0	47.4
0.5(a)	2.4	12.5	3.5	81.6
0.75	25.2	21.2	20.5	22.1
0.75(a)	5.3	20.3	20.9	23.6
0.75	29.5	19.8	10.8	29.9
0.75(a)	6.8	26.8	15.6	48.8
1.0(a)	25.0	18.1	15.0	31.0
1.0	5.7	20.9	24.6	38.0
1.0(a)	36.0	19.6	1.0	40.5
1.0	6.3	22.3	4.2	67.2
1.0(a)	39.6	17.8	11.4	31.4
1.0	7.7	15.0	26.5	50.8
1.0(a)	39.8	19.5	8.0	32.7
1.0	6.0	11.5	26.5	56.0
1.5(a)	48.0	14.0	1.1	24.9
1.5	7.3	21.0	1.8	63.9
1.5(a)	46.2	19.5	2.1	31.8
1.5	6.0	22.0	4.0	58.0
1.5(a)	49.0	16.6	4.0	30.4
1.5(n)	7.3	24.0	8.0	50.7
3.0	1.8	47.7	11.8	39.7
3.0(a)	1.8	49.3	3.8	45.1

Bemerkungen:

(a) Der größte Teil des überschüssigen Alkohols wurde durch Destillation entfernt. Alle diese Produkte, die weniger als 10 % Alkohol enthielten, waren löslich oder nahezu löslich in 50 %igen Natriumhydroxidlösungen bei einem Niveau von 1 % und waren aktiv als Detergentien für Textilien.

(b) Durch Differenz bestimmt.

19 16 1943689

Es wurden ähnliche Produkte unter Verwendung einer handelsüblichen Mischung aus C₁₂H₂₅ bis C₁₅H₃₁ Alkoholen hergestellt. Die Produkte waren C₁₂H₂₅, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉ und C₁₅H₃₁ Alkanole, Alkyl-Glycoside und Alkyl-Oligosaccharide. Ihre Analysenwerte sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

T A B E L L E III

Molverhältnis Alkohol/ Glukose	Höhere Alkohole	Höhere Alkyl- Glycoside	% Butyl- Glycosid	% Alkyl- Oligo- saccharide ^(b)
1.3 (a)	47.6	14.5	1.0	26.9
1.3	1.2	23.5	1.2	72.1
1.5 (a)	49.0	16.1	1.6	35.3
1.5	2.6	20.3	1.5	65.6
2.0 (a)	57.3	17.0	1.5	24.2
2.0	1.0	36.7	2.3	60.0
3.0 (a)	60.0	15.0	1.0	18.0
3.0	0.9	44.3	1.5	53.5

Bemerkungen:

- (a) Der grösste Teil des überschüssigen Alkohols wurde durch Destillation entfernt. Alle Produkte, die weniger als 10% Alkohol enthalten, waren löslich oder nahezu löslich in 10%igen Natriumhydroxid-Lösungen bei einem Niveau von 1% und waren außerdem gute Detergentien für Textilien.
- (b) Durch Differenz bestimmt.

Beispiel 7

Es wurde die gleiche allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung einer Serie von Alkyl-Oligosaccharid-Alkyl-Glycosid-Alkohol-Mischungen verwendet. Diese rohen Mischungen wurden mit Aceton gewaschen, um den Alkohol und das Alkyl-Glycosid zu entfernen. Die zurückbleibenden Alkyl-Oligosaccharid-Mischungen wurden durch Dampfphasen-Chromatographie des Trimethylsilyl-Derivates untersucht und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Alkylgruppen

17

ZU 1943689

ZAlkyl-Oligosaccharide
mit mehr als 2 kondensierten
Glycosid-Einheiten

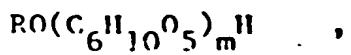
C ₁₂ H ₂₅	82
C ₁₄ H ₂₉	95
C ₁₆ H ₃₃	--
C ₁₈ H ₃₇	> 95

009811/1622

18

Patentansprüche:

1. Ein oberflächenaktives Alkyl-Oligosaccharid der Formel



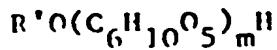
in der R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von $C_{11}H_{23}$ bis $C_{32}H_{65}$ ist, der Rest ($C_6H_{10}O_5$) eine Glycosyleinheit ist, in mindestens 2, im Mittel aber 3 oder mehr, ist und eine der Glycosyleinheiten über ihr Kohlenstoffatom eins an RO gebunden ist.

2. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R $C_{12}H_{25}$ ist.
3. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R $C_{14}H_{29}$ ist.
4. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R $C_{16}H_{33}$ ist.
5. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R $C_{18}H_{37}$ ist.
6. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Mischung von $C_{12}H_{25}$ und $C_{13}H_{27}$ ist.
7. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Mischung von $C_{12}H_{25}$, $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$ und $C_{15}H_{31}$ ist.
8. Eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Alkyl-Oligosacchariden, Alkyl-Glucosiden und Alkanolen, deren oberflächenaktive Bestandteile für alle anwesenden 100 Gewichtsteile besteht aus:
 - (a) 0 bis 50 Teile einer Verbindung der Formel ROH, in der R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von $C_{11}H_{23}$ bis $C_{32}H_{65}$ ist,

19

3 194689

- (b) 10 bis 70 Teile eines Glucosides der Formel ROG, in der R die gleiche Bedeutung wie in (a) vorstehend hat, und G ein Glucoserest ist, der durch sein Kohlenstoffatom eins an RO gebunden ist, und
- (c) 20 bis 90 Teile einer Alkyl-Oligosaccharid-Mischung, deren Komponenten eine Struktur der Formel



haben, in der R' ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von $C_8 H_{17}$ bis $C_{32} H_{65}$ ist, der Rest $(C_6 H_{10} O_5)$ eine Glycosyleinheit ist, m mindestens 2, aber im Mittel 3 oder mehr, ist und eine der Glycosyleinheiten durch ihr Kohlenstoffatom eins an RO gebunden ist.

9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' $C_{12} H_{25}$ sind.
10. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' $C_{14} H_{29}$ sind.
11. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' $C_{16} H_{33}$ sind.
12. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' $C_{18} H_{37}$ sind.
13. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' Mischungen von $C_{12} H_{25}$ und $C_{13} H_{27}$ sind.
14. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' Mischungen von $C_{12} H_{25}$, $C_{13} H_{27}$, $C_{14} H_{29}$ und $C_{15} H_{31}$ sind.

009811/1622